

2/5

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
22 novembre 2001 (22.11.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 01/88068 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ :
C10M 101/04, 111/02, 169/04 // (C10M 101/04, 101:04)
(C10M 111/02, 101:04, 101:04, 105:34, 105:38, 105:68)
(C10M 169/04, 101:04, 101:04, 105:34, 105:38, 105:68,
129:70, 129:74, 133:16, 159:08), C10N 30:12

Besquens, F-13820 Ensues la Redonne (FR). MARC-
HAND, Agnès [FR/FR]; 4, rue Arlier, F-30000 Nîmes
(FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR01/01476

(74) Mandataire : JACOBSON, Claude; Cabinet Lavoix, 2,
place d'Estienne d'Orves, F-75441 Paris Cedex 09 (FR).

(22) Date de dépôt international : 15 mai 2001 (15.05.2001)

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL,
TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
00/06465 19 mai 2000 (19.05.2000) FR

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,
MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : USI-
NOR [FR/FR]; Immeuble "La Pacific", La Défense 7,
11/13 Cours Valmy, F-92800 Puteaux (FR).

Publiée :
— avec rapport de recherche internationale

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : LEGROS,
Philippe [FR/FR]; 2 rue Ronsard, F-60180 Nogent sur
Oise (FR). OLIVE, Jean-Luc [FR/FR]; 128 chemin des

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

FP04-0420
-00WO-NM
05.4.12
SEARCH REPORT

(54) Title: USE OF AN OIL COMPOSITION FOR TEMPORARY TREATMENT OF METAL SURFACES

(54) Titre : UTILISATION D'UNE COMPOSITION HUILEUSE POUR LE TRAITEMENT TEMPORAIRE DES SURFACES
METALLIQUES

(57) Abstract: The invention concerns the use of an oil composition for temporarily protecting and lubricating metal surfaces, char-
acterised in that said composition contains: at least 30 % of at least a saturated or unsaturated C₅₁₈ fatty acid triglyceride (Compound
A); 5 to 30 % of at least a C₅₁₈ fatty acid triglyceride with oleic acid content of at least 60 wt. % (Compound B); 5 to 30 % of at
least an ester derived from condensation of a C₁-C₁₂, preferably, C₁-C₂ aliphatic alcohol, with a C₅₁₈ fatty acid (Compound C); and
optionally 5 to 20 % of at least an amide derived from condensation of a C₂≤18 fatty acid, and a C₂-C₆ mono- di- or tri-alkanolamine
(Compound D). The invention also concerns a corresponding oil composition.

(57) Abrégé : La présente invention concerne l'utilisation d'une composition huileuse pour protéger et lubrifier temporairement les
surfaces métalliques, caractérisée en ce que ladite composition contient: au moins 30 % d'au moins un triglycéride d'acide gras en
C ≤ 18, saturé ou insaturé (Composé A); de 5 à 30 % d'au moins un triglycéride d'acide gras en C ≤ 18 avec une teneur en acide
oléique d'au moins 60 % en poids (Composé B); de 5 à 30 % d'au moins un ester dérivant de la condensation d'un alcool aliphatique
en C₁-C₁₂, de préférence en C₁-C₂, avec un acide gras en C ≤ 18, (Composé C), et éventuellement de 5 à 20 % d'au moins un amide
dérivant de la condensation d'un acide gras en C ≤ 18, et d'une mono- di- ou tri- alcanolamine en C₂-C₆ (Composé D). Elle vise
également une composition huileuse correspondante.

WO 01/88068 A1

UTILISATION D'UNE COMPOSITION HUILEUSE POUR LE TRAITEMENT TEMPORAIRE DES
SURFACES METALLIQUES.

L'invention vise l'utilisation d'une composition huileuse pour le traitement temporaire des surfaces métalliques à la fois pour la lubrification et la résistance à la corrosion. Elle a également pour objet une composition correspondante.

5 Le traitement des surfaces métalliques en vue de leur conférer de meilleures propriétés tribologiques et une meilleure résistance à la corrosion est une préoccupation constante des sidérurgistes. Dans cet objectif, il a déjà été développé de nombreuses formulations de traitement correspondantes.

10 Habituellement, juste après l'étape de décapage, les surfaces métalliques sont protégées contre la corrosion de façon temporaire par application d'une couche de 1 à 1,5 g/m² d'une composition à base d'huile minérale et d'additifs. Ces compositions à base d'huile minérale possédant de faibles propriétés lubrifiantes, il est nécessaire de procéder à l'application d'une deuxième couche huileuse lubrifiante sur la surface métallique avant de la mettre en forme par emboutissage dans des conditions optimales.

15 L'application de deux couches d'huile successives sur la surface métallique constitue une perte de productivité dans l'étape de mise en œuvre de la surface.

20 En outre, les huiles minérales de part leur toxicité et leur faible biodégradabilité ne répondent plus aux nouveaux critères imposés par les réglementations environnementales. C'est pourquoi les industriels se tournent vers les compositions huileuses naturelles soit végétale, soit animale, afin de satisfaire aux critères de toxicité et de biodégradabilité actuellement en vigueur. Cependant, jusqu'à présent, les compositions huileuses proposées présentent l'inconvénient de ne pas être fluides à température ambiante, obligeant les
25 industriels à chauffer la composition huileuse avant application sur la surface métallique ou alors à utiliser des huiles solubilisées.

La présente invention a pour objet de proposer une composition huileuse qui permet de répondre à l'ensemble des objectifs précités, constituée d'huiles entières, biodégradables et fluides à température ambiante destinées à traiter temporairement des surfaces métalliques à la fois pour la lubrification et contre la corrosion.

Plus précisément la présente invention a pour premier objet l'utilisation d'une composition huileuse pour protéger et lubrifier temporairement les surfaces métalliques, caractérisée en ce que ladite composition contient :

- au moins 30% d'au moins un triglycéride d'acide gras en $C \leq 18$, saturé ou insaturé (Composé A),
- de 5 à 30% d'au moins un triglycéride d'acide gras en $C \leq 18$ avec une teneur en acide oléique d'au moins 60% en poids (Composé B),
- de 5 à 30% d'au moins un ester dérivant de la condensation d'un alcool aliphatique en C_1-C_{12} , de préférence en C_1-C_2 , avec un acide gras en $C \leq 18$ (Composé C),
- et éventuellement de 5 à 20% d'au moins une amide dérivant de la condensation d'un acide gras en $C \leq 18$, et d'une mono- di- ou tri- alcanolamine en C_2-C_6 (Composé D).

Les inventeurs ont mis en évidence qu'une composition conforme à l'invention, c'est-à-dire associant les composants A, B, C et, le cas échéant, D s'avère particulièrement avantageuse en utilisation à titre de prétraitement des surfaces métalliques avant laminage, ou avant emboutissage pour les raisons suivantes :

- la composition est biodégradable,
- la composition peut être utilisée telle quelle sans qu'il soit nécessaire de la chauffer ou de la solubiliser,
- cette composition est performante à la fois en lubrification basse pression, en lubrification haute pression et en protection à la corrosion,
- les surfaces métalliques traitées sont facilement dégraissables,

- la composition est stable et sa dégraissabilité ne décroît pas au cours du temps,

- la composition est compatible avec les huiles de laminage ou d'emboutissage conventionnelles,

5 - la composition est facilement applicable en couche mince par huileuse électrostatique.

Les composés A et B dérivent de triglycérides d'acide gras comportant un groupement hydrocarboné aliphatique en $C \leq 18$ et sont soit des huiles végétales naturelles, soit des huiles synthétiques obtenues par réaction d'une mole de
10 glycérol avec trois moles d'acide gras ou d'un mélange d'acides gras.

Plus préférentiellement, les triglycérides d'acide gras retenus proviennent des huiles végétales naturelles de manière à obtenir une composition biodégradable.

A titre illustratif d'acides gras caractérisant les triglycérides pouvant être
15 utilisés comme composé A, on peut notamment citer :

- les acides aliphatiques saturés tels les acides laurique (C_{12}), myristique (C_{14}), palmitique (C_{16}) et stéarique (C_{18}),

- les acides aliphatiques insaturés tels les acides oléique (C_{18} - 1 insaturation), linoléique (C_{18} - 2 insaturations), linoléique (C_{18} - 3 insaturations),

20 - les hydroxyacides tel l'acide ricinoléique (C_{18} - 1 insaturation).

Pour sa part, le composé B est de préférence un triglycéride d'acide gras en teneur en acide oléique d'au moins 60%.

L'acide oléique peut être naturellement présent dans les huiles végétales dans des proportions importantes. A ce titre, on peut citer l'huile d'olive qui
25 comporte naturellement 65 à 85% d'acide oléique. Cependant, les huiles végétales, telles que l'huile de soja, l'huile de colza, l'huile de carthame, l'huile de palme ou l'huile de tournesol, comportent des teneurs beaucoup plus faibles d'acide oléique ; ces teneurs sont de l'ordre de 25 à 60%.

Afin d'enrichir en acide oléique les huiles végétales précédemment mentionnées, les végétaux, dont sont extraites ces huiles, subissent des modifications génétiques par hybridation selon des méthodes conventionnelles. Les teneurs en acide oléique dans ces huiles modifiées génétiquement sont
5 sensiblement augmentées ; elles sont de l'ordre de 60 à 90%, de préférence 65 à 85%, de la teneur totale en acide gras.

Ces huiles végétales génétiquement modifiées, telle notamment l'huile de tournesol dite oléique, sont préférentiellement choisies à titre de composé B.

En ce qui concerne le composé C, il s'agit de préférence d'un monoester
10 ou d'un polyester d'acide gras dérivant de la condensation d'un acide gras avec un alcool.

Les acides gras dont dérivent le composé C sont choisis parmi les acides gras déjà décrits pour le composé A.

Quant aux alcools, ils sont choisis parmi :

- 15
- les alcools aliphatiques comportant une fonction hydroxy unique en C_{1-12} tels que le méthanol (C_1), l'éthanol (C_2), l'isopropanol (C_3) et l'éthylhexanol (C_6),
 - les alcools aliphatiques en C_1 à C_{12} comportant plusieurs fonctions hydroxy, et plus particulièrement les polyols en C_5 tel que le pentaérythritol.

A titre représentatif des esters d'acide gras susceptibles d'être mis en
20 œuvre selon l'invention, on peut notamment citer l'oléate d'isopropyle, le ricinoléate de méthyle, l'oléate d'éthylhexyle et, concernant les polyesters d'acide gras, le dioléate de pentaérythritol et le tétraoléate de pentaérythritol.

Le choix des composés A, B et C repose sur leur synergie respective dans la composition A,B,C.

25 Ainsi, le composé A est particulièrement intéressant pour ses propriétés de lubrification à basse pression et de dégraissabilité aisée, quant au composé B, il est sélectionné pour ses bonnes performances de lubrification à haute pression, enfin le composé C, outre ses performances satisfaisantes en terme de

dégraissabilité et de lubrification haute et basse pression, contribue à l'amélioration de la tenue à la corrosion de la composition A, B, C.

Avantageusement, les composés A, B et C sont choisis de manière à ce que l'indice d'iode leur mélange soit inférieur à 100.

- 5 L'indice d'iode est la masse d'iode en gramme fixée par 100 g d'un corps gras. Plus l'indice d'iode est élevé, plus le corps gras ou le mélange de corps gras possède un nombre élevé d'insaturations.

En fait, la valeur de cet indice d'iode est ajustée de manière à obtenir un compromis en terme de degré d'insaturation.

- 10 Pour minimiser, et dans la mesure du possible éviter, les problèmes d'oxydation des acides gras insaturés qui résulte de la réaction de l'oxygène sur les doubles liaisons de la chaîne aliphatique pour former des hydroperoxydes allyliques se décomposant en produits secondaires tels que : aldéhydes, cétones, alcool, il est souhaitable que le mélange des composés A, B et C possède un
15 nombre d'insaturations le plus faible possible.

- Cependant, pour un taux d'insaturation des acides gras trop faible, on obtient un mélange A, B, C insuffisamment fluide à température ambiante pour être facilement applicable sur une surface métallique. Il est généralement nécessaire soit de le chauffer, soit de le solubiliser. Ce défaut de fluidité est
20 surmonté pour un indice d'iode supérieur à 20.

- En conséquence, il a été nécessaire d'ajuster l'indice d'iode à une valeur permettant de donner satisfaction aux deux critères précédents, à savoir garantir un nombre d'insaturations suffisamment faible pour éviter les problèmes d'oxydation des acides gras, tout en demeurant suffisamment élevé pour que le
25 mélange A, B, C soit liquide à température ambiante. C'est ainsi que l'indice d'iode du mélange A, B, C est préférentiellement compris entre 20 et 100.

De plus, les inventeurs ont constaté qu'en ajoutant à la composition A, B, C un quatrième composant D constitué d'un amide, les propriétés de lubrification et de résistance à la corrosion sont encore améliorées.

A titre représentatif de composé D susceptible d'être mis en œuvre selon l'invention, on peut citer les amides dérivant de la condensation d'un acide gras et d'une amine.

5 Les acides gras dont dérivent le composé D sont choisis parmi les acides gras déjà décrits pour le composé A.

Les amines sont choisies parmi les mono-, di- ou tri-alcanolamines en C₂-C₆.

10 La présente invention a également pour objet une composition huileuse pour le traitement temporaire des surfaces métalliques caractérisée en ce que ladite composition contient :

- au moins 30% d'au moins un triglycéride d'acide gras en $C \leq 18$, saturé ou insaturé (Composé A),
- de 5 à 30% d'au moins un triglycéride d'acide gras en $C \leq 18$ avec une teneur en acide oléique d'au moins 60% en poids (Composé B),
- 15 - de 5 à 30% d'au moins un ester dérivant de la condensation d'un alcool aliphatique en C₁-C₁₂, de préférence en C₁-C₂, avec un acide gras en $C \leq 18$, (Composé C), et
- de 5 à 20% d'au moins un amide dérivant de la condensation d'un acide gras en $C \leq 18$, et d'une mono- di- ou tri- alcanolamine en C₂-C₆ (Composé D).

20 Que ce soit dans l'utilisation et/ou dans la composition conforme(s) à l'invention, chacun des composés A, B, C et D est choisi afin de satisfaire à l'ensemble des critères précédemment évoqués.

25 Plus préférentiellement, l'acide gras du composé A est un acide aliphatique saturé (indice d'iode de 1 à 20) choisi parmi les acides laurique, myristique, palmitique et stéarique.

Selon une variante préférée de l'invention, on privilégie son utilisation sous la forme d'huile de coprah. Comme tout corps gras, l'huile de coprah est constituée d'un mélange de triesters entre ses acides gras et le glycérol. La composition en acide gras de l'huile de coprah est la suivante : 46% d'acide

laurique ($C_{12:0}$), 18% d'acide myristique ($C_{14:0}$), 10% d'acide palmitique ($C_{16:0}$) et 7% d'acide oléique ($C_{18:1}$).

Préférentiellement, le composé B est une huile de tournesol modifiée génétiquement enrichie en acide oléique. On la nommera par la suite, huile de
5 tournesol oléique. Sa composition en acides gras est la suivante : 80% d'acide oléique ($C_{18:1}$), 9% d'acide linoléique ($C_{18:2}$), 5% d'acide stéarique ($C_{18:0}$) et 3% d'acide palmitique ($C_{16:0}$).

Avantageusement, le composé C choisi est un monoester d'acide gras.

Selon un mode préféré de l'invention, le monoester d'acide gras est
10 choisi parmi l'oléate d'isopropyle ou le ricinoléate de méthyle.

Plus préférentiellement, le monoester d'acide gras est le ricinoléate de méthyle.

Concernant le composé D, les acides gras retenus sont préférentiellement l'acide oléique et l'acide laurique.

15 Selon un mode préféré de l'invention, l'amine est une di-alcanolamine.

Plus préférentiellement, la di-alcanolamine retenue est la diéthanolamine.

Selon une variante préférée de l'invention, l'amide retenu est le diéthanolamide oléique (DEA d'acide oléique).

Selon une variante préférée de l'invention, la composition comporte
20 environ 40 % de composés A, environ 20 % de composé B et environ 40 % de composé C.

Plus préférentiellement, la composition comporte environ 40% de composé A, environ 20% de composé B, environ 30% de composé C et environ 10% de composé D.

25 Pour obtenir une composition huileuse qui soit à la fois dégraissable, lubrifiante à haute et à basse pression, et résistante à la corrosion, la composition comporte préférentiellement au moins 30% d'huile de coprah (Composé A), 5 à

30% d'huile de tournesol oléique (Composé B), 5 à 30% de ricinoléate de méthyle (Composé C) et 0 à 20% de DEA d'acide oléique (Composé D).

Dans le cas de la composition revendiquée, elle comporte généralement environ 40% de composé A, environ 20% de composé B, environ 30% de composé C et environ 10% de composé D. Plus préférentiellement, cette composition comprend au moins 30% d'huile de coprah (Composé A), 5 à 30% d'huile de tournesol oléique (Composé B), 5 à 30% de ricinoléate de méthyle (Composé C) et 10% de DEA d'acide oléique (Composé D).

Selon un mode préféré de l'invention, il est associé aux compositions huileuses A, B, C ou A, B, C, D au moins un agent antioxydant.

Les compositions comprennent de préférence de 0 à 1% d'au moins un agent antioxydant. Cet agent antioxydant peut être choisi parmi certaines amines aromatiques comme les dérivés de diphenylamines, des BHT (phénols strictement encombrés) comme les phénols monomériques ou les phénols dimériques, des thioéthers ou des phosphites.

Selon un autre mode préféré de l'invention, il est associé aux compositions huileuses A, B, C ou A, B, C, D au moins un inhibiteur de corrosion.

Les compositions comprennent de préférence entre 0,5 et 5% d'au moins un inhibiteur de corrosion. Cet inhibiteur de corrosion peut être choisi parmi les sulfonates comme les dialkylbenzène sulfonates de calcium, les dinonylnaphtalène sulfonates, les didodécylbenzène sulfonates, les esters sulfonates, les dérivés de l'acide succinique comme les semi-esters d'acide succinique, l'imidazoline, les semi-imides ou les dérivés de N-acylsarcosine, les amides et les imides d'acides gras, les benzoates et sébacates de sodium, les amines aliphatiques à longues chaînes, des composés à base d'amines et d'acides gras ou des acétates d'acide gras.

Les compositions huileuses A, B, C ou A, B, C, D sont appliquées sur les surfaces métalliques en couche mince par aspersion par huileuse électrostatique avec un grammage de 0,5 à 3 g/m², de préférence 1 g/m².

Alors que les surfaces métalliques revêtues d'une des huiles minérales conventionnelles pour la protection temporaire contre la corrosion présentent un aspect huileux, les surfaces métalliques revêtues d'un film des compositions A, B, C ou A, B, C, D avec un grammage de l'ordre de 1 g/m² présentent
5 avantageusement un aspect sec. Ce dernier aspect est particulièrement intéressant en terme de propreté au niveau des ateliers où sont manipulées et/ou mises en forme les surfaces métalliques ainsi traitées.

Au sens de l'invention, on entend par « pièces métalliques », des tôles ou des plaques d'acier laminées à chaud puis décapées, des tôles ou des plaques
10 d'acier laminées à froid puis décapées et, des tôles d'acier revêtues comme les tôles d'acier électrozinguées, les tôles d'acier galvanisées.

En ce qui concerne l'application des compositions huileuses selon l'invention, au niveau de la pièce métallique à traiter, elle peut être réalisée par tout moyen conventionnel approprié, par pulvérisation, par trempé, par enduction
15 ou par centrifugation. L'application des compositions huileuses est réalisée aussi bien sur une pièce métallique à température ambiante que sur une pièce métallique chaude (de 40 à 80°C). La pièce ainsi traitée peut subir ensuite un séchage par chauffage en portant la pièce à une température comprise entre 20 et 150°C.

20 La présente invention a pour troisième objet une pièce métallique traitée selon l'invention et dont au moins une surface est revêtue d'un film d'une composition huileuse conforme à l'invention.

Matériels et méthodes

25 1/ Composé A.

Le composé A choisi est l'huile de coprah, composée de triglycérides d'acides gras à chaînes saturées relativement courtes :

46% d'acide laurique (C_{12:0})

18% d'acide myristique ($C_{14:0}$)

10% d'acide palmitique ($C_{16:0}$)

7% d'acide oléique ($C_{18:1}$)

2/ Composé B.

- 5 Les composés B utilisés sont l'huile de tournesol oléique ou l'Edenol (ester méthylique de colza). La composition en acide gras de l'huile de tournesol oléique est la suivante :

83 % d'acide oléique ($C_{18:1}$)

9 % d'acide linoléique ($C_{18:3}$)

- 10 5 % d'acide stéarique ($C_{18:0}$)

3 % d'acide palmitique ($C_{16:0}$)

La composition en acide gras de l'huile de colza dont dérive l'Edénol est la suivante :

90 % d'acide ricinoléique ($C_{18:1,OH}$)

- 15 3 % d'acide linoléique ($C_{18:3}$)

3 % d'acide oléique ($C_{18:1}$)

3/ Composé C.

Le composé C est le ricinoléate de méthyle.

4/ Composé D.

- 20 Le composé D est le diéthanolamide d'acide oléique (DEA d'acide oléique).

5/ inhibiteurs de corrosion.

6/ antioxydants.

- 25 Les compositions huileuses sont stables et liquides à température ambiante. Sans instructions contraires, les compositions revendiquées sont

appliquées à 1g/m^2 par aspersion sur la tôle chauffée à 40°C puis sont séchées pendant 24 H à température ambiante. Le métal utilisé est un acier laminé à chaud décapé.

5 Méthodes

1/ Caractérisation en frottement des compositions testées.

Les essais de frottement monopasse sont réalisés à pression variable de 200 à 2000 daN avec des outils en acier rapide d'une surface de 1 cm^2 .

10 Les éprouvettes sont prises dans des tôles à chaud décapées BS2 en épaisseur de 1,7 mm.

Pour les tests de tribologie, on procède de la manière suivante :

L'appareil de test est un tribomètre plan-plan d'un type connu en lui-même.

15 Les éprouvettes à tester sont serrées selon une force de serrage F_s entre deux plaquettes en acier rapide offrant une surface d'appui (ou de glissement) sur les éprouvettes de 1 cm^2 .

On mesure le coefficient de frottement N tout en déplaçant l'éprouvette par rapport aux plaquettes sur une course D totale de 180 mm et à la vitesse de 10 mm/ F_s en augmentant progressivement la force de serrage F_s .

20 2/ Caractérisation en corrosion.

Les différentes compositions testées sont appliquées sur des éprouvettes d'un acier laminé à chaud décapé S235 en épaisseur de 2 mm.

Les tests suivants sont effectués en enceintes climatiques :

- humidotherme (cycle FKW-DIN 50017)
- 25 - paquets serrés cycle transport.

2.1 – Corrosion humidotherme.

Les éprouvettes à tester sont placées dans une enceinte climatique correspondant à la norme DIN 50017, ce qui simule les conditions de corrosion d'une spire extérieure de bobine de tôle ou d'une tôle découpée en feuille pendant le stockage.

- 5 Le détail du cycle (un cycle = 24 heures) en humidotherme est décrit ci-dessous :

- 8 h à 40°C et 95-100% de RH (humidité relative)
- 16 h à 20°C et 75% de RH.

Les éprouvettes sont suspendues individuellement verticalement.

- 10 Le résultat du test s'obtient en relevant le nombre de cycles successifs avant qu'apparaissent les traces de corrosion sur l'éprouvette.

2.2 Corrosion transport.

- 15 Les éprouvettes à tester sont placées en enceinte climatique en paquets serrés de 4 éprouvettes, ce qui simule les conditions de corrosion au cœur d'une bobine de tôle ou d'un paquet de feuilles pendant une étape transport.

Le détail du cycle (un cycle = 32 heures) est décrit ci-dessous :

- 10 h à 40°C et 95% de RH
- 4 h à 20°C et 85% de RH
- 10 h à -5°C et 0% de RH
- 20 - 8 h à 30°C et 85% de RH.

Au terme de 6 cycles pour un premier échantillon de paquets et de 12 cycles pour un deuxième échantillon, les paquets sont ouverts et on observe l'état de corrosion des interfaces des éprouvettes.

L'état de corrosion est classé selon les cotations suivantes :

- 25 - 0 : absence de piquûre
- 0,25 : 1 piquûre

- 0,5 : 2 piqûres
- 0,75 : 3 piqûres
- 1 : > 3 piqûres
- 2 : piqûration faible
- 5 - 3 : piqûration moyenne
- 4 : piqûration intense
- 5 : piqûration généralisée.

3/ Caractérisation en dégraissabilité.

- 10 Pour évaluer la dégraissabilité d'un échantillon traité (en % de surface mouillée), on procède de la manière suivante :

L'échantillon traité est soumis à l'action d'un bain de dégraissage alcalin, dans des conditions prédéfinies.

L'aptitude de l'échantillon traité à être dégraissé est évaluée par le taux de mouillage de l'échantillon après dégraissage.

- 15 Le bain de dégraissage utilisé présente la composition suivante :

Eau déminéralisée

Métasilicate de sodium (35 g/l)

Tri sodium phosphate (16 g/l)

Nonylphénol éthoxylé à 10 moles (4 g/l)

- 20 Acide nitrolacétique (2 g/l).

L'échantillon est immergé complètement dans ce bain à 60°C pendant 3 minutes, puis rincé d'abord dans un bain d'eau brute pendant une minute et ensuite sous un jet d'eau pendant 30 secondes.

- 25 Après le rinçage, on égoutte l'échantillon en le maintenant incliné à 45°C et on évalue le pourcentage de surface qui reste mouillé après 30 secondes d'égouttage.

Les surfaces sur lesquelles il n'y a pas de rupture du film d'eau sont considérées comme dégraissées à 100 % ; sinon le pourcentage de démouillage est noté en le soustrayant à 100 %.

5 Ce test de dégraissabilité est réalisé sur éprouvette fraîchement revêtue et sur éprouvette vieillie artificiellement en étuve à 160°C pendant 15 min.

EXEMPLE 1

10 Dans cet exemple sont testées les performances d'une formulation conforme à la présente invention. Il s'agit d'une formulation I qui utilise à titre de composant A l'huile de coprah.

La formulation conforme à la présente invention met en œuvre cette huile de coprah avec du tournesol oléique à titre de composant B et du ricinoléate de méthyle à titre de composant C. Sa composition détaillée est comme suit :

15 40% huile de coprah,
40% ricinoléate de méthyle,
20% tournesol oléique.

Les performances de cette composition conforme à la présente invention ont été testées en terme d'humidotherme, de test de transport, de dégraissabilité et de tribologie. Les résultats correspondants figurent dans le tableau I ci-après.

20 Ce tableau rend également compte des performances de formulation témoin dont les compositions sont identifiées également dans ce tableau.

Ces différentes formulations, témoins et conforme à l'invention, sont comparées à une huile minérale conventionnelle, l'huile QUAKER 8021.

TABLEAU I

Composition	Humidotherme	Transport cotation à x cycles :		Dégraissabilité		Tribologie Coefficient de frottement mesuré à 1800 daN
		6	12	Frais	Vieilli	
Formulation I	>30	3	5	100%	100%	0,08
Formulations témoins :						
T1 50% coprah 50% Edenol	8	1,5	3,5	100%	100%	0,10
T2 30% Edenol 10% DEA d'acide oléique 60% ricinoléate de méthyle	>30	0	0,25	100%	80%	0,15 (rayures)
T3 40% Edenol 20% DEA d'acide oléique 40% ricinoléate de méthyle	>30	0,25	0,5	95%	85%	0,15
T4 60% ricinoléate de méthyle 10% DEA d'acide oléique 30% tournesol oléique	>30	1	2	100%	30	0,14
Quaker 8021	>30	1	2	100%	100%	0,15 (grippage)

De ces résultats, il ressort que seule la formulation conforme à la
5 présente invention permet de répondre de manière satisfaisante à l'ensemble des
critères testés, hormis la tenue à la corrosion lors du test de transport.

EXEMPLE 2

Dans cet exemple, sont testées les performances de la composition A, B, C à laquelle on a ajouté le composé D.

- 5 La formulation II de la composition A, B, C, D conforme à l'invention est la suivante :

40% huile de coprah,
 20% huile de tournesol,
 30% ricinoléate de méthyle,
 10 10% DEA d'acide oléique.

Comme dans l'exemple précédent, les performances de cette composition ont été testées en terme d'humidotherme, de test de transport, de dégraissabilité et de tribologie.

TABLEAU II

15

Composition	Humidotherme	Transport cotation à x cycles :		Dégraissabilité		Tribologie Coefficient de frottement mesuré à 1800 daN
		6	12	Frais	Vieilli	
Formulation II	>30	1		100 %	95%	0,06
Quaker 8021	30	1	2	100%	100%	0,15 (grippage)

- 20 L'analyse des résultats montre bien que la présence de DEA d'acide oléique à hauteur de 10% dans la formulation II améliore nettement la tenue de l'acier revêtu de cette formulation II au test de transport. La cotation indiquant le taux de piqûration de l'acier revêtu de la formulation I est de 3, elle n'est plus que de 1 avec l'acier revêtu de la formulation II.

En outre, l'aspect tribologique est également amélioré; en effet le coefficient de frottement passe de 0,08 avec l'acier revêtu de la formulation I à 0,06 avec l'acier revêtu de la formulation II.

REVENDICATIONS

1. Utilisation d'une composition huileuse pour protéger et lubrifier temporairement des surfaces métalliques, caractérisée en ce que ladite composition contient :

5 - au moins 30% d'au moins un triglycéride d'acide gras en $C \leq 18$, saturé ou insaturé (Composé A),

 - de 5 à 30% d'au moins un triglycéride d'acide gras en $C \leq 18$ avec une teneur en acide oléique d'au moins 60% en poids (Composé B),

10 - de 5 à 30% d'au moins un ester dérivant de la condensation d'un alcool aliphatique en C_1 - C_{12} , de préférence en C_1 - C_2 , avec un acide gras en $C \leq 18$, (Composé C),

 et éventuellement de 5 à 20% d'au moins un amide dérivant de la condensation d'un acide gras en $C \leq 18$, et d'une mono- di- ou tri- alcanolamine en C_2 - C_6 (Composé D).

15

2. Utilisation selon la revendication 1, caractérisée en ce que le mélange des composés A, B et C possède un indice d'iode inférieur à 100.

20 3. Utilisation selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisée en ce que le triglycéride d'acide gras est soit une huile végétale naturelle, soit une huile synthétique obtenue par réaction d'une mole de glycérol avec trois moles d'acide gras ou d'un mélange d'acides gras.

25 4. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que le composé A est un triglycéride d'acide gras insaturé choisi de préférence parmi les triglycérides d'acide oléique, d'acide linoléique, d'acide ricinoléique.

30 5. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que le composé A est un triglycéride d'acide gras saturé choisi de

préférence parmi les triglycérides d'acide laurique, d'acide myristique, d'acide palmitique, d'acide stéarique.

6. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 et 5, caractérisée en ce que le composé A est une huile végétale naturelle saturée, telle que l'huile de coprah.

7. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que le composé B est une huile végétale naturelle contenant 60% à 90% d'acide oléique.

8. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que le composé B est une huile végétale modifiée génétiquement.

9. Utilisation selon la revendication 8, caractérisée en ce que l'huile végétale génétiquement modifiée dérive de l'huile de carthame, l'huile de colza, l'huile de tournesol, l'huile de soja, l'huile de palme, seules ou un de leurs mélanges.

10. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisée en ce que l'acide gras dont dérive le composé C est un acide gras choisi parmi les acides oléique, linoléique, linolénique, ricinoléique, laurique, myristique, palmitique et stéarique, seuls ou un de leurs mélanges.

11. Utilisation selon la revendication 10, caractérisée en ce qu'il s'agit de l'acide ricinoléique.

12. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisée en ce que l'alcool dont dérive le composé C est choisi parmi le méthanol, l'éthanol, l'isopropanol, l'éthylhexanol et le pentaérythritol.

13. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisée en ce que ladite composition comprend à titre de composé C de l'oléate d'isopropyle ou de préférence du ricinoléate de méthyle.

5 14. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisée en ce que l'acide gras dont dérive le composé D est un acide gras tel que défini dans la revendication 10.

10 15. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisée en ce que l'amine dont dérive le composé D est de préférence la diéthanolamine.

15 16. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, caractérisée en ce que le composé D est un diethanolamide d'acide oléique.

17. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 16, caractérisée en ce que l'on met en œuvre une composition comprenant environ 40% de composé A, environ 20% de composé B, environ 40% de composé C.

20 18. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 17, caractérisée en ce que la composition comprend environ 40% de composé A, environ 20% de composé B, environ 30% de composé C et environ 10% de composé D.

25 19. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, caractérisée en ce que l'on dépose un film huileux sur au moins une surface métallique avec un grammage de 1 g/m².

30 20. Utilisation selon l'une quelconques des revendications 1 à 19, caractérisée en ce que ladite surface métallique est une tôle d'acier ou une plaque d'acier laminée à chaud ou à froid, décapée, revêtue ou non.

21. Composition huileuse pour le traitement temporaire des surfaces métalliques, caractérisée en ce que ladite composition contient :

- au moins 30% d'au moins un triglycéride d'acide gras en $C \leq 18$, saturé ou insaturé (Composé A),
- 5 - de 5 à 30% d'au moins un triglycéride d'acide gras en $C \leq 18$ avec une teneur en acide oléique d'au moins 60% en poids (Composé B),
- de 5 à 30% d'au moins un ester dérivant de la condensation d'un alcool aliphatique en C_1-C_{12} , de préférence en C_1-C_2 , avec un acide gras en $C \leq 18$, (Composé C), et
- 10 - de 5 à 20% d'au moins une amide dérivant de la condensation d'un acide gras en $C \leq 18$, et d'une mono- di- ou tri- alcanolamine en C_2-C_6 (Composé D).

22. Composition selon la revendication 21, caractérisée en ce que les composés A, B, C et D sont tels que définis en revendication 1 à 16.

23. Composition selon la revendication 21 ou 22, caractérisée en ce que ladite composition comporte environ 40% de composé A, environ 20% de composé B, environ 30% de composé C et environ 10% de composé D.

24. Composition selon la revendication 21, 22 ou 23, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins 30% d'huile de coprah (Composé A), 5 à 30% d'huile de tournesol oléique (Composé B), 5 à 30% de ricinoléate de méthyle (Composé C) et 10% de DEA d'acide oléique (Composé D).

25. Pièce métallique obtenue selon l'une quelconque des revendications 1 à 20, caractérisée en ce qu'au moins une de ses surfaces est revêtue d'un film de ladite composition huileuse.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 01/01476

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C10M101/04 C10M111/02 C10M169/04 //(C10M101/04,101:04),
 (C10M111/02,101:04,101:04,105:34,105:38,105:68),(C10M169/04,
 101:04,101:04,105:34,105:38,105:68,129:70,129:74,133:16,159:08),

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C10M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 338 471 A (LAL KASTURI) 16 August 1994 (1994-08-16) column 3, line 60 -column 8, line 6 column 5, line 61 -column 51, line 18 ----	1,7-13, 21-23
A	EP 0 744 455 A (FUJI OIL CO LTD) 27 November 1996 (1996-11-27) page 2, line 55 -page 3, line 36 ----	1,20,21, 25
A	EP 0 843 000 A (FUJI OIL CO LTD) 20 May 1998 (1998-05-20) page 2, line 5 - line 7 page 2, line 50 -page 3, line 8 page 3, line 21 - line 57 ----	1,2,21
A	US 2 938 262 A (G.E.BARKER) 31 May 1960 (1960-05-31) the whole document ----	1,20,25
-/-		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 August 2001

Date of mailing of the international search report

03/09/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rotsaert, L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 01/01476

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C10N30:12,

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2 611 711 A (B.L.COSTELLO) 23 September 1952 (1952-09-23) the whole document	1,20,25
A	US 1 852 765 A (P.F.WILSON) 5 April 1932 (1932-04-05) the whole document	1,20,25
A	EP 0 200 001 A (NIHON PARKERIZING) 5 November 1986 (1986-11-05) page 2, paragraph 2 -page 7, paragraph 2	1,10, 14-16, 19,25

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 August 2001

Date of mailing of the international search report

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rotsaert, L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 01/01476

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5338471 A	16-08-1994	AU 673104 B	24-10-1996
		AU 7446694 A	04-05-1995
		CA 2117957 A	16-04-1995
		EP 0651044 A	03-05-1995
		JP 7157790 A	20-06-1995
EP 0744455 A	27-11-1996	JP 2842300 B	24-12-1998
		JP 8311466 A	26-11-1996
		DE 69605853 D	03-02-2000
		DE 69605853 T	25-05-2000
		US 5688749 A	18-11-1997
EP 0843000 A	20-05-1998	US 6117827 A	12-09-2000
		WO 9746641 A	11-12-1997
		JP 10053780 A	24-02-1998
US 2938262 A	31-05-1960	NONE	
US 2611711 A	23-09-1952	NONE	
US 1852765 A	05-04-1932	NONE	
EP 0200001 A	05-11-1986	JP 61230772 A	15-10-1986
		AT 43650 T	15-06-1989
		DE 3610641 A	09-10-1986
		DE 3663691 D	06-07-1989

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De... de internationale No

PCT/FR 01/01476

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 7 C10M101/04 C10M111/02 C10M169/04 //(C10M101/04,101:04), (C10M111/02,101:04,101:04,105:34,105:38,105:68),(C10M169/04, 101:04,101:04,105:34,105:38,105:68,129:70,129:74,133:16,159:08), Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 7 C10M Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 5 338 471 A (LAL KASTURI) 16 août 1994 (1994-08-16) colonne 3, ligne 60 -colonne 8, ligne 6 colonne 5, ligne 61 -colonne 51, ligne 18	1,7-13, 21-23
A	EP 0 744 455 A (FUJI OIL CO LTD) 27 novembre 1996 (1996-11-27) page 2, ligne 55 -page 3, ligne 36	1,20,21, 25
A	EP 0 843 000 A (FUJI OIL CO LTD) 20 mai 1998 (1998-05-20) page 2, ligne 5 - ligne 7 page 2, ligne 50 -page 3, ligne 8 page 3, ligne 21 - ligne 57	1,2,21
A	US 2 938 262 A (G.E.BARKER) 31 mai 1960 (1960-05-31) le document en entier	1,20,25
-/-		
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe </div>		
<div style="display: flex;"> <div style="flex: 1;"> <p>* Catégories spéciales de documents cités:</p> <p>*A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>*E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>*L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p> <p>*O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>*P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> </div> <div style="flex: 1;"> <p>*T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>*X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément</p> <p>*Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier</p> <p>*Z* document qui fait partie de la même famille de brevets</p> </div> </div>		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
23 août 2001		03/09/2001
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Rotsaert, L

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR 01/01476

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C10N30:12,

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 2 611 711 A (B.L.COSTELLO) 23 septembre 1952 (1952-09-23) le document en entier	1, 20, 25
A	US 1 852 765 A (P.F.WILSON) 5 avril 1932 (1932-04-05) le document en entier	1, 20, 25
A	EP 0 200 001 A (NIHON PARKERIZING) 5 novembre 1986 (1986-11-05) page 2, alinéa 2 -page 7, alinéa 2	1, 10, 14-16, 19, 25

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *Z* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

23 août 2001

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Rotsaert, L

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dep. de l'Organisation Mondiale du Commerce No

PCT/FR 01/01476

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5338471 A	16-08-1994	AU 673104 B AU 7446694 A CA 2117957 A EP 0651044 A JP 7157790 A	24-10-1996 04-05-1995 16-04-1995 03-05-1995 20-06-1995
EP 0744455 A	27-11-1996	JP 2842300 B JP 8311466 A DE 69605853 D DE 69605853 T US 5688749 A	24-12-1998 26-11-1996 03-02-2000 25-05-2000 18-11-1997
EP 0843000 A	20-05-1998	US 6117827 A WO 9746641 A JP 10053780 A	12-09-2000 11-12-1997 24-02-1998
US 2938262 A	31-05-1960	AUCUN	
US 2611711 A	23-09-1952	AUCUN	
US 1852765 A	05-04-1932	AUCUN	
EP 0200001 A	05-11-1986	JP 61230772 A AT 43650 T DE 3610641 A DE 3663691 D	15-10-1986 15-06-1989 09-10-1986 06-07-1989